

НОВЫЙ СПОСОБ ОТБОРА ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ВДУВАНИЯ

А.Г.Змитревич, А.А.Пупышев
ОАО "Челябинский электрометаллургический комбинат"
454081, Челябинск, ОАО ЧЭМК
Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Змитревич Александр Генрихович – инженер рентгеноспектрального анализа ОАО "Челябинский электрометаллургический комбинат.

Область научных интересов – атомный эмиссионный спектральный анализ порошковых материалов, исследование термохимических процессов в спектральных источниках.

Имеет научную публикацию.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры "Физико-химические методы анализа" Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 190 печатных работ.

Показано, что при введении порошков в дуговой разряд методом вдувания с традиционным вариантом отбора излучения в направлении, перпендикулярном воздушному потоку, оптимальные условия спектрального анализа обеспечиваются лишь для узкого круга материалов. Предложены новый вариант метода вдувания с отбором излучения вдоль воздушного потока и аппаратура для его осуществления. На примере анализа различных ферросплавов установлено, что новый способ отбора излучения создает оптимальные условия спектрального анализа для широкого круга материалов.

При спектральном анализе порошков методом вдувания в дуговой разряд переменного тока с периодическим поджигом отбор излучения обычно производится в направлении, перпендикулярном плоскости, в которой расположен факел дуги (рис. 1). Однако хорошо известно [1], что интенсивность и спектральный состав излучения, отобранного в этом направлении, существенно изменяются вдоль факела растягиваемой воздушным потоком дуги. Самые мелкие частицы порошка успевают испариться уже в верхней зоне факела (вблизи оси электродов), в то время как

зона эффективного испарения более крупных частиц смещена вниз по направлению движения воздушной струи. Кроме того, положение зоны эффективного испарения зависит еще и от теплофизических (теплоемкость, теплопроводность) и термодинамических (температура кипения, упругость паров и др.) свойств анализируемого материала и определяемых элементов. Таким образом, для каждого анализируемого материала и определяемого элемента реально имеется своя оптимальная зона факела дуги, где интенсивности измеряемых аналитических линий максимальны.

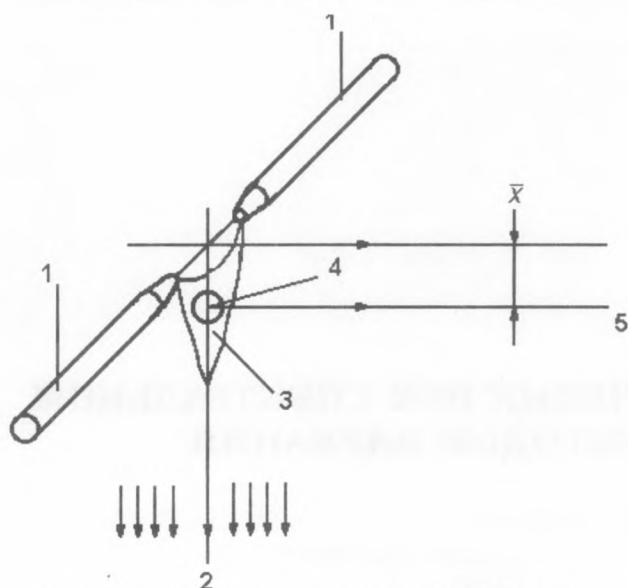


Рис.1. Схема традиционного способа отбора излучения:
1 - электроды; 2 - направление воздушного потока; 3 - факел дуги; 4 - зона максимальной интенсивности; 5 - оптическая ось спектрального прибора; X - смещение оптической оси спектрального прибора относительно оси электродов

Следовательно, при традиционном способе отбора излучения практически невозможно найти зону факела дуги, где интенсивности спектральных линий определяемых элементов в любом случае были бы одновременно максимальны и не зависели или слабо зависели от всех перечисленных факторов. При разработке методики анализа удастся подобрать компромиссное положение оптической оси спектрального прибора относительно положения факела дуги, которое, без большой потери аналитического сигнала каждого рассматриваемого элемента, является одновременно оптимальным, но лишь для какой-то резко ограниченной группы анализируемых материалов и определяемых элементов. К сожалению, положение даже такой компромиссной зоны излучения непрерывно изменяется в пространстве вдоль факела плазмы вследствие естественной нестабильности дугового разряда. Это неизбежно ухудшает воспроизводимость результатов анализа. Кроме того, различная эффективность испарения частиц порошка разной крупности в фиксированных зонах наблюдения обуславливает частое проявление влияния дисперсности порошка на результаты анализа.

Целью данного исследования была разработка нового варианта способа отбора излучения при спектральном анализе порошков методом вдувания в дуговой разряд, обеспечивающего получение оптимальных операционных условий анализа проб разнообразного состава.

Для устранения вышеуказанных недостатков традиционного способа отбора излучения нами предложено производить спектральные измерения в дуговом факеле вдоль направления воздушного потока. Это можно реализовать с помощью разработанного на этом принципе аппарата для спектрального анализа порошков (рис. 2). В предложенной конструкции труба отсоса воздуха 1 расположена горизонтально, а ее ось совпадает с оптической осью спектрального прибора 2. Струя порошка 3 вводится в промежуток между электродами 4 с помощью сопла 5. Чтобы исключить экранирование излучения соплом, последнему придана специальная форма и оно установлено выше оптической оси. Подача порошка осуществляется электроискровым способом с помощью автоматической системы управления вдуванием, описанной в работе [2]. При этом способе отбора излучения все зоны с максимальной интенсивностью спектральных линий для любых материалов и элементов одновременно находятся на оптической оси спектрального прибора, т.е. в одинаковых и оптимальных условиях. Скорость отсоса воздуха в предлагаемом аппарате с новым способом отбора излучения не изменяется по сравнению с конструкцией традиционного варианта отбора излучения

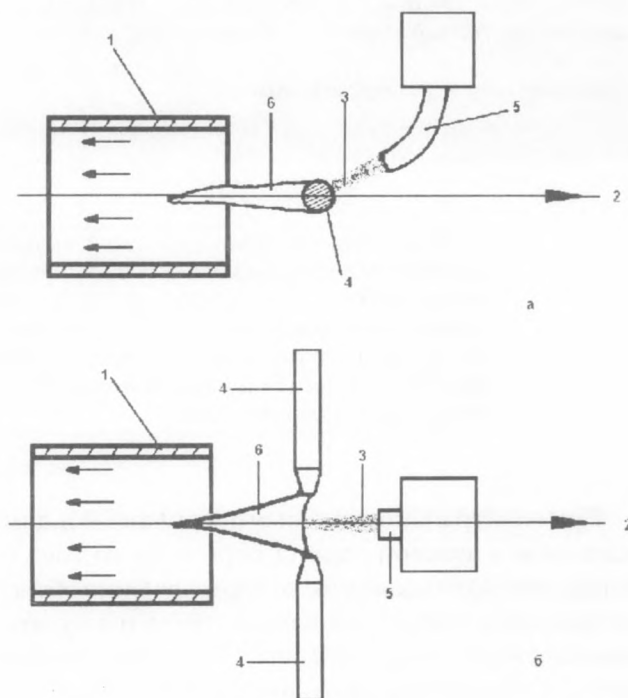


Рис.2. Схема нового способа отбора излучения: а - вид сбоку; б - вид сверху; 1 - труба отсоса воздуха; 2 - оптическая ось спектрального прибора; 3 - струя порошка; 4 - электроды; 5 - сопло; 6 - факел дуги

Преимущества предложенного способа легко проследить на примере анализа высокоуг-

леродистого феррохрома, ферромolibдена и ферросилиция. Выбранные материалы резко отличаются по термодинамическим свойствам. Все пробы были предварительно измельчены до полного прохождения через сито №008 (крупность менее 80 мкм). Однако дисперсный состав порошков также различался между собой из-за неодинаковой твердости и хрупкости выбранных материалов.

Измерения проводили с помощью спектрометра МФС-4 при традиционном и предложенном способах отбора излучения в одинаковых операционных условиях: сила тока дуги переменного тока – 7 А, фаза поджига – 90° по амплитуде питающего напряжения, время накопления сигнала – 10 сек, скорость подачи порошка – 5 мг/сек, система освещения щели прибора – бесконденсорная, ширина входной щели – 10 мкм. С помощью микрометрического механизма факел дуги перемещали в направлении, перпендикулярном опти-

ческой оси спектрального прибора, с шагом 2 мм и при каждом перемещении проводили измерения абсолютных интенсивностей спектральных линий Si I 288.16 нм (феррохром и ферромolibден) и Al I 308.21 нм (ферросилиций).

На рис. 3,а можно видеть, что при традиционном способе отбора излучения в направлении, перпендикулярном плоскости, в которой расположен факел дуги, интенсивности спектральных линий для разных материалов и элементов достигают максимума при различных смещениях Хоптической оси спектрального прибора относительно оси электродов. Это еще раз подтверждает, что в случае такого способа отбора излучения даже при бесконденсорной системе освещения щели прибора практически невозможно найти положение оптической оси спектрального прибора относительно факела плазмы, одновременно оптимальное для анализа всех выбранных материалов и определения необходимых элементов.

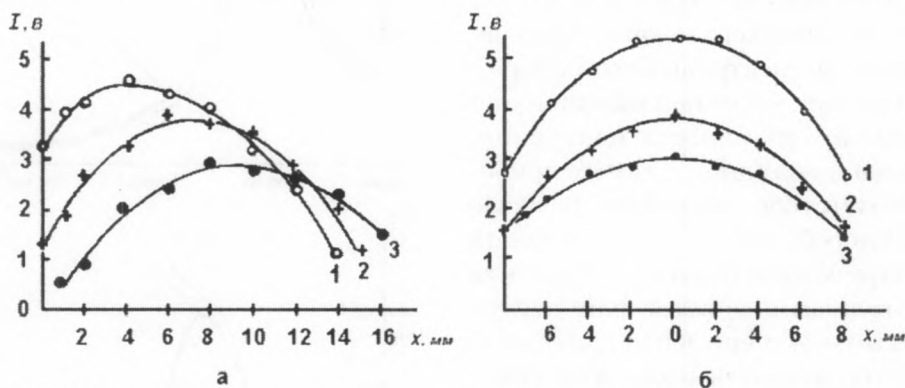


Рис.3. Зависимость интенсивностей спектральных линий (I) некоторых элементов от величины смещения оптической оси (X) спектрального прибора относительно оси электродов: а - традиционный способ отбора излучения; б - новый способ отбора излучения; 1 - Si I 288.16 нм в ферромolibдене; 2 - Si I 288.16 в феррохроме; 3 - Al I 308.21 нм в ферросилиции.

При использовании предложенного способа отбора излучения максимумы интенсивности спектральных линий для всех рассмотренных материалов и элементов достигаются при одном положении оптической оси спектрального прибора относительно оси электродов (рис.3,б).

Для сопоставления воспроизводимости обоих способов отбора излучения было проанализировано по две пробы каждого материала сериями по 50 определений в приведенных выше условиях. При традиционном способе отбора излучения факел дуги устанавливали относительно оптической оси спектрометра в положение, оптимальное для определения алюминия в ферросилиции. Различие в среднеквадратичных отклонениях (СКО) результатов определения от аттестованного значения содержания элементов в

стандартном образце предприятия (СОП) считается значимым при доверительной вероятности 0.95, если критерий Фишера превышает значение 1.60. Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что СКО нового способа отбора излучения существенно ниже, чем у традиционного. Только при определении алюминия в ферросилиции это различие несущественно, но именно для этого случая и был оптимизирован традиционный способ отбора излучения.

Поскольку в предложенном способе отбора излучения в спектральный прибор попадают одновременно аналитические сигналы от частиц пробы, находящихся на разных стадиях испарения, то весьма интересным представляется сопоставление соотношений фона и сигнала для обоих рассмотренных способов.

Таблица 1

Сопоставление среднеквадратичных отклонений (СКО) результатов определения элементов в ферросплавах традиционным и новым способами отбора излучения при вдувании порошков в дуговой разряд

| Анализируемый материал | Определяемый элемент | Аттестованное значение в СОП, % | СКО нового способа, % | СКО традиционного способа, % | Критерий Фишера |
|------------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------|
| Феррохром | Si | 0,35 | 0,012 | 0,031 | 6,67 |
| | | 2,95 | 0,103 | 0,142 | 1,90 |
| Ферромolibден | Si | 0,41 | 0,016 | 0,029 | 3,29 |
| | | 0,90 | 0,041 | 0,097 | 5,60 |
| Ферросилиций | Al | 1,01 | 0,031 | 0,038 | 1,50 |
| | | 1,80 | 0,070 | 0,057 | 1,51 |

Наличие маски в фокальной плоскости используемого спектрального прибора с заданными щелями для определенных аналитических линий не позволяет проводить прямое измерение фонового сигнала вблизи этих линий. Поэтому для оценки соотношения фона и сигнала производили сканирование аналитических линий входной щелью в приведенных выше условиях. С помощью микрометрического механизма перемещали входную щель спектрального прибора с шагом 2 мкм и при каждом ее положении измеряли абсолютные интенсивности излучения. Измерения проводили на одном и том же приборе обоими способами отбора излучения. В случае традиционного способа отбора излучения для каждого анализируемого материала и элемента был выбран оптимальный участок факела дуги (рис. 3,а). Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Величина смещения входной щели выражена в длинах волн λ . Определение длины волны проводили по формуле:

$$\lambda = (m - m_0) \cdot D + \lambda_0,$$

где m - смещение входной щели, мкм, m_0 - первоначальное положение входной щели, мкм, D - обратная линейная дисперсия прибора в нм/мкм, λ_0 - длина волны аналитической линии. Следует отметить, что первоначальное положение входной щели (m_0) соответствует максимуму аналитической линии. За уровень фона принимали минимум спектральной интенсивности между сканируемой аналитической линией и соседней спектральной линией. На рис.4 положения этих минимумов помечены стрелками. За уровень аналитического сигнала принимали максимум спектральной интенсивности исследуемой линии. Критерием сравнения служило отношение фона к сигналу, выраженное в процентах. Из табл.2 видно, что соотношения фон/сигнал для обоих способов отбора излучения практически равны между собой.

Таким образом, предложенный новый способ отбора излучения для метода спектрального анализа порошков вдуванием в дуговой разряд пере-

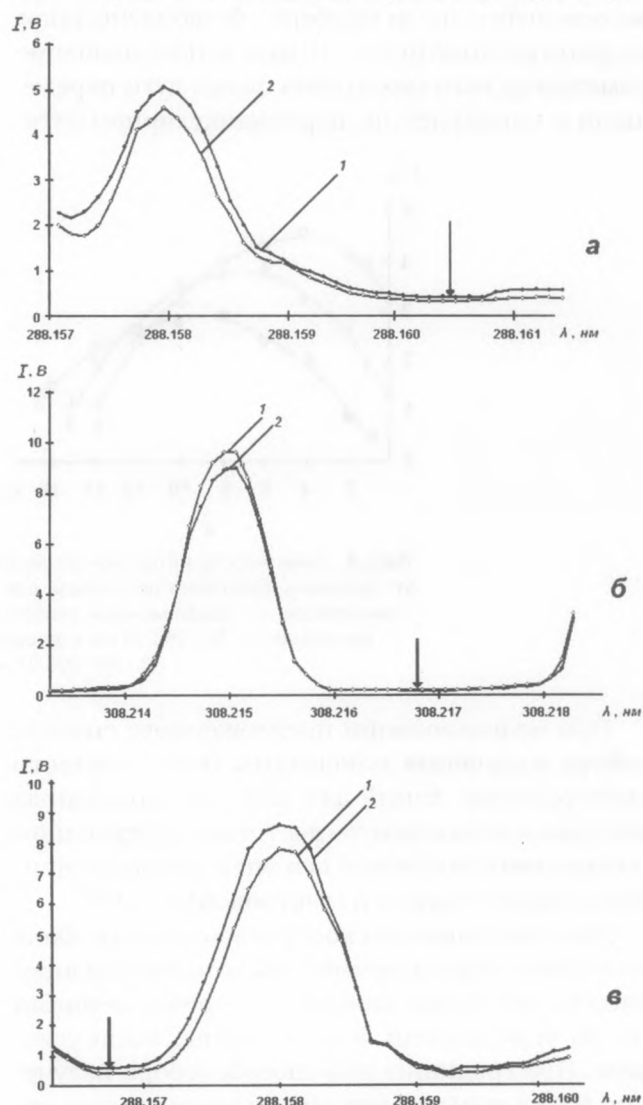


Рис. 4. Результаты сканирования линий Si I 288.16 нм в феррохроме (а), Al I 308.21 нм в ферросилиции (б) и Si I 288.16 нм в ферромolibдене (в) традиционным (1) и новым (2) способами отбора излучения при вдувании порошков в дуговой разряд; I - регистрируемый сигнал; λ - длина волны. Точка измерения фона отмечена стрелкой

Таблица 2

Сопоставление значений фона, сигналов и соотношений фон/сигнал для традиционного и нового способа отбора излучения при вдувании порошков в дуговой разряд

| Анализируемый материал | Определяемый элемент | Традиционный способ | | | Новый способ | | |
|------------------------|----------------------|---------------------|-----------|---------------------------|--------------|-----------|---------------------------|
| | | Фон, В | Сигнал, В | Соотношение фон/сигнал, % | Фон, В | Сигнал, В | Соотношение фон/сигнал, % |
| Феррохром | Si | 0,50 | 5,34 | 9,36 | 0,38 | 4,65 | 8,17 |
| Ферромolibден | Si | 0,60 | 8,60 | 6,98 | 0,40 | 7,80 | 5,13 |
| Ферросилиций | Al | 0,20 | 9,00 | 2,22 | 0,20 | 9,60 | 2,08 |

менного тока имеет несомненные преимущества перед традиционным способом отбора излучения. Метод позволяет анализировать различные материалы и определять разные элементы в оп-

тимальных условиях по чувствительности и воспроизводимости без какой-либо дополнительной настройки аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 99 с.
2. Туманов А.К., Туманова Т.Г. // Заводская лаборатория. 1980. Т.46, №.3. С.228-230.

* * * * *

✓ **ФОТО-
ПЛАСТИНКИ**

✓ **УГЛИ**
СПЕКТРАЛЬНЫЕ

Со склада в Екатеринбурге

ООО НПО "Аналитика и контроль"
624051, Свердловская обл., г. Заречный,
ул. Мира 35, оф. 104 - 110,
тел./факс (34377) 7-41-02, 3-98-15
e-mail: analitics@uralnet.ru

Фотопластинки спектрографические СП-ЭС
9x12 см., 13x18 см.

Регистрация УФ излучения в области длин волн 2500-4000А. Применяется в качественном и количественном анализе, в основном, незначительных примесей сурьмы, висмута и кадмия, а также при экспресс-анализе чугуна, стали и других сплавов.
(S отн.ед.- 7-10, γ- 1,1, R, мм⁻¹ – 90 при λ=2550 А)

Фотопластинки спектрографические СП-1
9x12 см., 13x18 см.

Регистрация УФ излучения в области длин волн 2500-4000А. Применяется в качественном и количественном анализе с короткими экспозициями. Наиболее часто используется для определения примесей никеля, цинка, алюминия и меди в сплавах.
(S отн.ед.- 3-6, γ- 1,1, R, мм⁻¹ – 90 при λ=2550 А)

Фотопластинки спектрографические СП-2
9x12 см., 13x18 см.

Регистрация УФ излучения в области длин волн 2500-4000А. Применяется в качественном и количественном анализе с короткими экспозициями. Наиболее часто используется для определения примесей никеля, цинка, алюминия и меди в сплавах.
(S отн.ед.- 15-20, γ- 1,1, R, мм⁻¹ – 80 при λ=2550 А)

Фотопластинки спектрографические СП-3
9x12 см., 13x18 см.

Регистрация УФ излучения в области длин волн 2000А, а также для регистрации аналитических линий углерода, фосфора, мышьяка.
(S отн.ед.- 4,5-9, γ- 1,1, R, мм⁻¹ – 75 при λ=2149 А)

Фотопластинки спектрографические УФШ-3
9x12 см., 13x18 см.

Регистрация УФ излучения в области длин волн 2500А
(S отн.ед.- 16-20, γ- 1,1, R, мм⁻¹ – 75 при λ=2550 А)

Угли спектральные ОСЧ-7-2, ОСЧ-7-3 (Ø 6x200 мм.)